

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

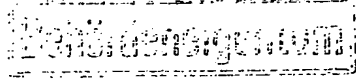
Int. Cl. 2:

C 04 B 43/02

C 09 D 5/18

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 51 792 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 51 792

⑫

Aktenzeichen: P 24 51 792.8

⑬

Anmeldetag: 31. 10. 74

⑭

Offenlegungstag: 13. 5. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial

⑦①

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder: Kohlaas, Rudolf, Dr., 6239 Fischbach; Medic, Nikolaj, 6233 Kelkheim

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Aktenzeichen:

HOE 74/F 321

Datum: 29. Oktober 1974

Dr.SP/W

Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial.

Es sind bereits mehrere Verfahren bekannt ein Brandschutzmaterial herzustellen, das beim Erhitzen einen homogenen Schaum ausbildet. Gemäß der DT-AS 1 471 020 wird die Feuerbeständigkeit von Bauplatten dadurch erhöht, daß man auf die Oberfläche der Platten Faserschüttungen von Stapelglasseide aufbringt, diese Schüttung mit einem Gemisch von Alkalisilikaten tränkt und die Schicht durch Entzug von Wasser verfestigt.

Aus der DT-OS 1 909 644 ist ein Verfahren zur Herstellung von feuerfestem Material bekannt, gemäß welchem man in kristallwasserhaltiges geschmolzenes Aluminiumsulfat faserförmige Füllstoffe einrührt. Das Material erstarrt beim Abkühlen und kann, z.B. in Plattenform, im Bauwesen für Feuer- und Brandschutzelemente verwendet werden.

In der DT-OS 21 128 38 werden flammfestmachende Materialien beansprucht, in denen das Verhältnis $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ auf 2,5 verringert ist. Diese Materialien werden dadurch hergestellt, daß man der Aluminiumsulfatschmelze basisch reagierende Salze zugibt, die Sulfationen binden können, z. B. Calciumcarbonat. Damit soll die Wasserlöslichkeit des Aluminiumsulfates vermindert werden.

In allen diesen Fällen wird die gute Feuerschutzwirkung, d.h. die lange Feuerwiderstandszeit mit Materialien erreicht, die größere Mengen Wasser gebunden enthalten, da zum Abspalten und Verdampfen des gebundenen Wassers bei hohen Temperaturen viel Wärme verbraucht wird. Wenn es bei der Wasserabgabe zum Aufschäumen der Masse kommt, d.h. zur Bildung eines festen in der Flamme beständigen Schaumes, so zeigt die Schutzschicht auch noch nach erfolgter Wasserabgabe eine wärmeisolierende Wirkung. Diese Wärmedämmung ist um so größer, je feiner der Schaum ist, d.h. je zahlreicher die Zellen pro Volumeneinheit des Schaumes sind. Wasserglas und Aluminiumsulfat bilden beim Erhitzen zähflüssige Hydratschmelzen, die nach der Wasserabgabe wieder fest werden. Diese Materialien sind jedoch für einen Einsatz im technischen Maßstab zu teuer.

Es wurde nun gefunden, daß an Stelle von Aluminiumsulfat auch die Lösungen, die beim Aufschluß von Bauxit mit Schwefelsäure anfallen, eingesetzt werden können. Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial auf der Grundlage von Aluminiumsulfat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Bauxit mit Schwefelsäure durch Erhitzen aufgeschlossen wird, und die erhaltene heiße Hydratschmelze auf ein Faservlies oder eine Faserschüttung aufgetragen wird. Die nicht aufgeschlossenen Bestandteile des Bauxits, z.B. Siliziumdioxid, verbleiben in der Hydratschmelze. Eisenoxid wird in der Regel aufgeschlossen und in Eisen-(III)-Sulfat umgewandelt. Der Aufschluß von Bauxit durch Schwefelsäure ist bereits bekannt. Selbst Bauxite mit einem Gehalt von über 10 % Fe_2O_3 können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die Gerüstsubstanz (Faservlies oder Faserschüttung) kann aus anorganischen Fasern, z.B. Glasfasern, oder organischen Fasern bestehen. Bevorzugt werden dabei hochschmelzende, vorzugsweise schwer brennbare, Fasern, beispielsweise Polyesterfasern, die durch Zusatz von Phosphor oder Antimonverbindungen schwer entflammbar gemacht wurden. Man kann direkt die im Aufschluß erhaltene etwa 90 bis 110° C heiße Hydratschmelze auftragen. Der Wassergehalt der Schmelze soll bei 30 bis 50 % liegen. Bei höheren Wassergehalten, hervorgerufen durch Einsatz dünner Säure, muß Wasser verdampft werden.

Gegebenenfalls (z.B. wenn die eingesetzte Schwefelsäure weniger als 10 % Wasser enthält) muß der Hydratschmelze Wasser zugegeben werden. Die eingegossenen mineralischen oder organischen Fasern geben den Platten die nötige mechanische Festigkeit und verhindern beim Erhitzen im Brandfall das eventuelle Abfließen oder Abtropfen der Hydratschmelze. Durch Zusätze von 5 - 10 Gew.-% Kieselgur zur Hydratschmelze wird die Neigung zum Abtropfen bzw. Fließen im Brandfall ebenfalls verringert. Es hat sich gezeigt, daß der beim Erhitzen entstehende Schaum des Brandschutzmaterials stabiler ist, wenn der zum Aufschluß verwendeten Schwefelsäure noch Phosphorsäure hinzugefügt wird. Verwendet werden dabei 0 bis 115 % insbesondere 30 bis 80 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf Schwefelsäure. Für den Aufschluß des Bauxits brauchen keine reinen Säuren eingesetzt werden, es können auch stark unreinigte Abfallsäuren eingesetzt werden. Es ist nicht nötig, daß beim Aufschluß das gesamte Aluminiumoxid in das Sulfat übergeführt wird. Die nicht aufgeschlossenen Teile gehen in suspendierter Form in die Hydratschmelze ein. Das Molverhältnis ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) zu ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) soll 0,9 bis 3,3 betragen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Platten sind im Feuerwiderstandsverhalten mit Platten auf Wasserglasbasis vergleichbar. Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß man zur Herstellung des Brandschutzmaterials wesentlich billigere Rohstoffe als Wasserglas verwenden kann, z.B. Abfallsäuren, deren anderweitige Unterbringung schwierig ist. Darüber hinaus wird die Wirksamkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Materialien nicht durch die Einwirkung von Luftkohlenensäure beeinträchtigt. Im Gegensatz dazu wird das Schaumbildungsvermögen von Wasserglas bekanntlich durch die Einwirkung von Luftkohlenensäure stark vermindert. Deshalb wird in der Praxis die Oberfläche der Natriumsilikatplatten in einer Kunststoff- oder Kunstharzschicht überzogen, die auch das Austrocknen des Wasserglases verhindert. Wenn es bei der Montage der Natriumsilikatplatten zur Beschädigung des Überzuges kommt, so wird nach längerer Zeit durch die Einwirkung der Luftkohlenensäure und die Wasserverdunstung die Brandschutzwirkung der Platten beträchtlich vermindert. Die durch Aufschluß von Bauxit

erzeugten Platten sind unempfindlich gegen Kohlensäure und trocknen auch im allgemeinen bei Raumtemperatur nicht aus. Somit erübrigt sich in den meisten Fällen das Überziehen der Aluminiumsulfatplatten mit einer Kunststoff- oder Lackschicht. Sollen die Platten aber auch gegen Feuchtigkeit oder Kondenswasser beständig sein, so müssen sie mit einem Schutzanstrich versehen werden, da Aluminiumsulfat wasserlöslich ist. Ein geeigneter Kunststoffüberzug kann z.B. durch Bestreichen mit Harnstoffformaldehydharz oder Melaminformaldehydharz erzeugt werden. Dabei werden die feuerhemmenden Eigenschaften der Platten nicht beeinträchtigt.

Die Aufschlußdauer der einzelnen Bauxite ist je nach Fundort und Vorbehandlung verschieden. Sie beträgt im allgemeinen mindestens 30 Minuten. Bei den meisten Bauxiten reichen Aufschlußzeiten von 60 Minuten aus, doch sind noch längere Zeiten für das erfindungsgemäße Verfahren ohne Nachteil.

Der Phosphorsäurezusatz bewirkt vor allem ein gleichmäßigeres Aufschäumen der Masse beim Erhitzen im Brandfall und damit die Bildung eines feinporigen Schaumes mit ausreichender mechanischer Festigkeit und guter wärmehemmender Wirkung. Mit höheren Phosphorsäurezusätzen (etwa 50 bis 150 Gewichtsprozent bezogen auf Schwefelsäure) ist es möglich, Platten herzustellen, die etwa eine Woche lang bei Raumtemperatur plastisch verformbar bleiben. Diese Eigenschaft ist beim Umkleiden von gewölbten Gegenständen, z.B. Rohren, von großem Vorteil.

Wenn man dem Bauxitaufschluß mit Schwefelsäure und gegebenenfalls Phosphorsäure kristallwasserhaltige Salze, z.B. Glaubersalz, Calciumsulfatdihydrat in Mengen bis zu 25 Gewichtsprozent zusetzt, so erhält man Hydratschmelzen, die nach dem Vergießen rasch zu festen bei Raumtemperatur nicht verformbarer Platten erstarren. Der Bauxit kann ganz oder teilweise ersetzt werden durch Ton, der allerdings vorher gebrannt werden muß. Das angegebene Molverhältnis Säure zum Fe_2O_3 bleibt dabei unverändert. In welchem Maß der Bauxit durch Ton ersetzt wird, hängt vor allem vom Aluminiumgehalt des Tones ab. Wenn jedoch mehr als

50 % des Aluminiums aus gebranntem Ton herrührt, so verringert sich das Schaumbildungsvermögen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Platten beim Erhitzen deutlich.

Es ist überraschend, daß die im Bauxit vorhandenen Begleitstoffe, z.B. Fe_2O_3 , die feuerhemmende Wirkung der Platten auf Aluminiumsulfatbasis nicht beeinträchtigen, insbesondere nicht verhindern, daß beim Erhitzen der Platten die Masse einen viskosen, stabilen Schaum bildet, der den weiteren Wärmeübergang erheblich verzögert.

Beispiel 1

Der verwendete Bauxit wird ohne vorhergehendes Brennen von Säuren aufgeschlossen und hat folgende Zusammensetzung: etwa 10 % Haftwasser bei 110° C, etwa 20 % Glühverlust bei 1000° C, nach Trocknen bei 110° C 51.5 % Al_2O_3 , 16.8 % Fe_2O_3 , 4,2 % SiO_2 .

120 g dieses Bauxits werden mit 230 g einer 70 %igen Abfallschwefelsäure und 70 g einer 75 %igen stark verunreinigten Phosphorsäure 1 Stunde lang (bei ca. 110° C) unter Rückfluß gekocht. Das Molverhältnis Säure/ Me_2O_3 beträgt 3,3:1. Das noch 90 - 105° C heiße Reaktionsgemisch wird dann auf eine Papierunterlage, die mit Glasfasern bestreut ist, in einer dünnen Schicht aufgetragen, die Oberfläche mit Papier abgedeckt und zur gleichmäßigen Verteilung der noch heißen Masse leicht zusammengepreßt. Die erhaltene Brandschutzplatte hat ein Gewicht von umgerechnet 3.2 kg/m²; davon entfallen rund 150 g/m² auf die Glasfasern. Der Wassergehalt der Platte beträgt 36 - 40 %. Nach 3-monatiger Lagerung an Luft bei Raumtemperatur ist das Gewicht der Platte unverändert.

Das Feuerwiderstandsverhalten der Platte wurde wie folgt geprüft: eine 10x10 cm große Platte wurde in einem Ofen einseitig mit einem Gasbrenner beflammt. Die Flammenstärke wurde so reguliert, daß der Temperaturverlauf etwa der Einheitstemperaturkurve nach DIN 4102 entsprach, wobei die Temperatur unmittelbar vor der beflamten Oberfläche der geprüften Platte gemessen wurde. (Kurve E in Figur 1).

Auf der nicht beflamten Seite der geprüften Platte, die sich außerhalb des Ofens befindet, wurde die Temperatur direkt an der Platte gemessen und der zeitliche Temperaturverlauf aufgezeichnet. Die Prüfungsergebnisse sind aus Figur 1 ersichtlich. (Kurve 1). Nach 60 Minuten erreichte die Temperatur auf der beflamten Seite der geprüften Platte rund 930° C, während auf der nicht beflamten Seite der geprüften Platte eine Temperatur von 490° C gemessen wurde. Aus der Temperaturkurve der nicht beflamten Plattenseite ist bei 100 - 120° C deutlich der durch die Wasserabgabe ^{des} bedingte endotherme Effekt zu erkennen.

Beispiel 2

369 g Bauxit von Beispiel 1 wurden mit 215 g einer 50 %igen Schwefelsäure und 100 g einer 70 %igen Phosphorsäure 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Das Molverhältnis Säure/ Me_2O_3 betrug 0.9:1. Das heiße Reaktionsgemisch wurde, wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben, zu einer mit Glasfasern verstärkten Platte geformt und geprüft. An der Luft gelagert verliert die Platte in 2 Wochen bis zu 7 % ihres Gewichts. Nach 7 tägiger Lagerung an der Luft hatte die geprüfte Platte ein Gewicht von umgerechnet 3.8 kg/m^2 ; wie aus Figur 1 ersichtlich ist beträgt nach 1 stündiger Beflammung die Temperatur auf der Plattenrückseite 590°C . (Kurve 2).

Beispiel 3

150 g Bauxit von Beispiel 1 wurden mit 180 g einer 60 %igen Abfallschwefelsäure und 100 g einer 75 %igen Phosphorsäure, was einem Molverhältnis Säure/ Me_2O_3 von 2.25:1 entspricht, 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht und weiter wie im Beispiel 1 beschrieben zu einer Brandschutzplatte verarbeitet. Die Platte blieb eine Woche lang plastisch verformbar und hatte nach 1 monatiger Lagerung an der Luft ein Gewicht von umgerechnet 4.2 kg/m^2 . Nach 1 stündigem Heizen wie in Beispiel 1 betrug die Temperatur auf der nicht beflamten Plattenseite 510°C gegenüber 930°C auf der beflamten Plattenseite. (Figur 1, Kurve 3).

Beispiel 4

120 g Bauxit wurden mit 210 g einer 60 %igen Abfallschwefelsäure und 85 g einer 73 %igen Phosphorsäure 1 Stunde lang unter Rückfluß aufgeschlossen. Danach wurde in die heiße Hydratschmelze (ca. 110°C) 30 g Natriumsulfatdekahydrat und 20 g Kieselgur eingerührt. Dieses Gemisch wurde dann wie im Beispiel 1 beschrieben zu mit Glasfasern verstärkten Platten verarbeitet. Das Material wurde nach etwa 30 Minuten fest. Die geprüfte Platte hatte ein Gewicht von umgerechnet $3,3 \text{ kg/m}^2$. Auf der nicht be-

flamnten Plattenseite steigt die Temperatur nach 65 Minuten auf 550°C , (Figur 2, Kurve E), während auf der beflamnten Seite der Platten die Temperatur 960°C betrug. (Figur 2, Kurve 4).

Beispiel 5

120 g Bauxit von Beispiel 1 wurden mit 298 g einer 65 %igen Schwefelsäure eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht und dann mit 30 g Natriumsulfatdekahydrat versetzt. Die 110°C heiße Hydratschmelze wurde dann wie im Beispiel 1 beschrieben zu mit Glasfasern verstärkten Platten gegossen. Die geprüfte Platte hatte ein Gewicht von umgerechnet $3,1\text{ kg/m}^2$. Auf der nicht beflamnten Plattenseite stieg die Temperatur nach 47 Minuten auf 550°C , (Figur 2, Kurve 5), während auf der beflamnten Seite der Platte die Temperatur 910°C betrug. Das Feuerwiderstandsverhalten der Platte ist dem der Platte von Beispiel 4 (Zusatz von H_3PO_4) unterlegen.

Beispiel 6

Eingesetzt wurde der Bauxit von Beispiel 1 und gebrannter Ton der Zusammensetzung Al_2O_3 26,4 %, Fe_2O_3 2,6 %, SiO_2 58,6 %, CaO 0,4 %, K_2O 2,5 %, Na_2O 0,2 %, TiO_2 1,0 %, MgO 1,5 %. 60 g Bauxit und 75 g des gebrannten Tons wurden mit 253 g einer 60 %igen Abfallschwefelsäure und 53 g einer 73 %igen Phosphorsäure 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und weiter wie im Beispiel 1 beschrieben zu Brandschutzplatten verarbeitet und geprüft. Die geprüfte Platte hatte ein Gewicht von umgerechnet $3,5\text{ kg/m}^2$. Auf der nicht beflamnten Seite der Platte stieg die Temperatur nach 57 Minuten auf 550°C gegenüber 940°C auf der beflamnten Plattenseite. (Figur 2, Kurve 6). Der Schaum bei dieser Platte war brüchiger als bei Platten, die keinen Ton enthielten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial auf der Grundlage von Aluminiumsulfat, dadurch gekennzeichnet, daß Bauxit mit Schwefelsäure durch Erhitzen aufgeschlossen wird, und die erhaltene heiße Hydratschmelze auf ein Faservlies oder eine Faserschüttung aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bauxit mit einem Gehalt von mindestens 10 % Fe_2O_3 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Aufschluß verwendete Schwefelsäure 0 bis 150 Gew.-% Phosphorsäure enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Aufschluß verwendete Schwefelsäure 30 bis 80 Gew.-% Phosphorsäure enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4) : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 0,9 bis 3,3 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgeschlossenen Hydratschmelze vor dem Vergießen zu Platten 0 - 25 Gew.-% eines kristallwasserhaltigen Salzes zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydratschmelze verwendet wird, die 30 bis 50 Gew.-% Wasser enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von Bauxit ganz oder teilweise gebrannter Ton eingesetzt wird.

C04B

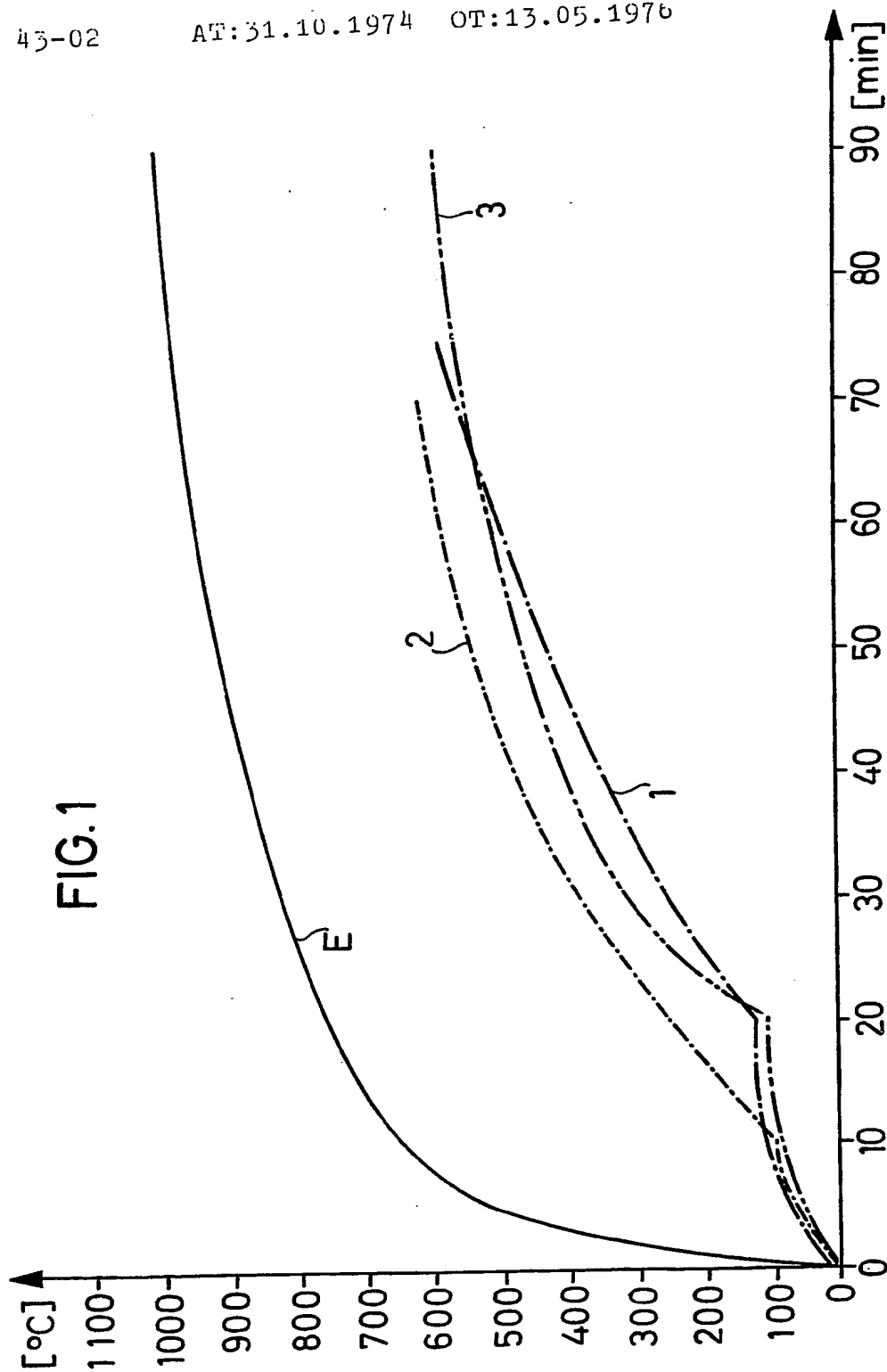
43-02

AT: 31.10.1974 OT: 13.05.1976

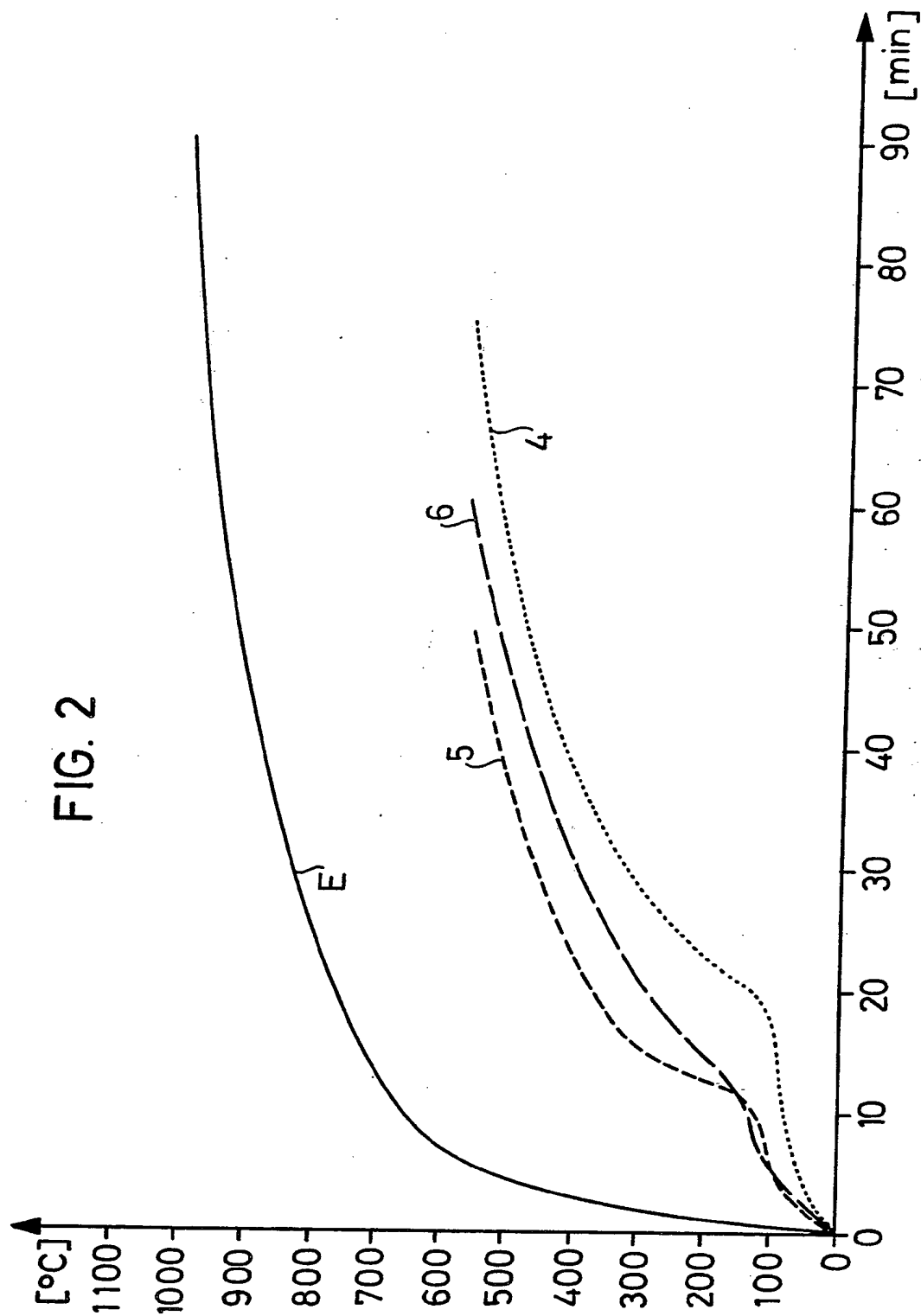
Anlage zur Patentanmeldung HOE 74/F 321 vom 29.10.1974
"Verfahren zur Herstellung von Brandschutzmaterial"

HOECHST Aktiengesellschaft
Frankfurt/Main

FIG. 1



609820/0897



2451792

10.